

Arsenik ve Hekzavalent Kromun Karbonatlı Topraklarda Mobilitesi

Nihat Hakan Akyol ve İrfan Yolcubal

*Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü
nakyol81@yahoo.com*

ÖZET

Cr(VI) ve As(V) dünyada bir çok kontamine olmuş sahada yaygın olarak bulunan yeraltı suyu kirleticilerinden ikisidir. Krom ve Arseniğin toprak ve akifer ortamlarındaki mobilitesi ve toksisitesi, sistemde hakim olan redoks prosesleri ve çevresel şartlara göre değişim gösterebilen hallerine bağlıdır. Krom ağır metali çevrede genel olarak Cr(III) ve Cr(VI) oksidasyon hallerinde bulunur. Doğal sularda indirgen ve farklı pH koşullarında Cr(III) tür olarak Cr^{+3} , $Cr(OH)^+_2$, $Cr(OH)^0_3$ ve $Cr(OH)^-_4$ olarak gözlenmektedir. Cr(III)'e göre sudaki çözünürlüğü ve mobilitesi daha yüksek olan Cr(VI) yükseltgen ortamlarında suda CrO_4^{-2} , $HCrO_4^-$ ve $Cr_2O_7^{-2}$ iyonik hallerinde bulunmaktadır. Arsenik ise çevrede yaygın olarak As(III) ve As(V) oksidasyon hallerinde bulunmaktadır. Oksik ortamlarda, +5 değerlikli arsenat bileşikleri(H_xAsO^{3-x}) yaygın arsenik türü olup, Fe ve Al(hidro)oksit yüzeylerine kuvvetlice adsorbe olmaktadır. İndirgen ortamlarda, arsenat bileşiklerinin daha mobil ve toksik olan arsenit bileşiklerine ($H_xAsO_4^{3-x}$) indirgenmesi, arseniğin suya girmesine ve potansiyel olarak daha geniş çevre kontaminasyonlarına neden olur. Dolayısıyla bu çalışmada As(V) ve Cr(VI) model kirleticiler olarak seçilmiştir.

Karstik akiferler kendilerine özgü hidrojeolojik özelliklerinden dolayı diğer tür akiferlere nazaran kirlenmeye daha fazla maruz kalmaktadır. Kirleticilerin karstik akiferlere önemli giriş yollarından birisi karstik topraklar boyuncadır. Bu zonlar difüzyon akım karakterlerinden ve su tutma özelliklerinden dolayı kirleticilerin depolanmasına fırsat tanır. Bu zonlar kirleticilerin depolanmasına fırsat tanır. Bu zondaki kirleticilerin kaderinin ve taşınımının belirlenmesi; karstik akiferlerin kirlenme riskinin tespiti açısından önemlidir. Bu çalışmanın amacı yeraltı suyu kirlenmesi riski yüksek bir karst sistemi üzerinden alınan karbonatlı topraklarda Cr(VI) ve As(V)'in kaderini, taşınımını ve davranışını incelemek ve toprağın sorpsiyon kapasitesini belirlemektir. Bunları belirlemeye yönelik birtakım laboratuvar çalışmaları yürütülmüştür. Bu çalışmalar sırasıyla batch deneyleri, suya doymuş akım koşullarında kolon deneyleri ve sekansiyel ekstraksiyon prosedürü olarak yürütülmüş ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Cr(VI) ve As(V)'in karbonatlı toprağa tutunma miktarını tespit etmek için fiziksel taşınım proseslerin mevcut olmadığı bir seri batch deneyleri yapılmıştır. Buna ek olarak, yine sorpsiyon ve desorpsiyon davranışını belirlemek için dinamik akım koşullarında suya doymuş akım koşullarında ve farklı konsantrasyonlarda bir seri kolon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca Cr(VI) ve As(V)'in tutunumunda etkili olan toprak bölümünü ayırt etmek için sekansiyel ekstraksiyon metodu uygulanmıştır.

Batch deneyleri sonucunda Cr(VI)'nin sorpsiyonu 0-200 mg/L konsantrasyon aralığında doğrusal izoterm ile iyi bir şekilde temsil edilirken elde edilen toprak-su ayırılma katsayısı(K_d) 0.46'dır. As(V)'in sorpsiyonu 0-100 mg/L konsantrasyon aralığında doğrusal izoterm ile iyi bir şekilde temsil edilirken elde edilen toprak-su ayırılma katsayısı(K_d) Cr(VI)'dan oldukça yüksek olup yaklaşık 3.71 olarak belirlenmiştir. Kolon deneyi sonuçları karbonatlı toprakta Cr(VI)'nin taşınımının reaktif olmayan trasöre göre çok az retardasyona ($R=1.04-1.34$) uğradığını gösterirken, As(V) için trasöre göre oldukça yüksek oranda retardasyon ($R=13.45-$

29.20) gözlenmiştir. Kolon deneylerinden hesaplanan Cr(VI) toprak-su ayırılma katsayısı(K_d) % 95 güven aralığında 0.095 ± 0.06 iken bu değer As(V) için Cr(VI)'nın yaklaşık 60 ile 140 katı daha fazladır. Cr(VI)'nın sorpsiyonunda karbonatlı toprakta bulunan iyon yüzeylerin sorumlu olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre Cr(VI)'nın karbonatlı topraklarda mobilitesinin ve biyomevcutluğunun oldukça yüksek olmasına rağmen bu durum As(V) için geçerli değildir. Sonuç olarak Cr(VI) ve As(V) kirlenmesine maruz kalmış benzer sahalarda, Cr(VI) kirliliğinin yayılma ve yeraltı suyu kaynaklarını hızlı bir şekilde kirlenme riski oldukça yüksek iken As(V) kirliliğinin karbonatlı topraklarda taşınımı ve yeraltı suyu kaynaklarını kirlenme suresi Cr(VI)'ya göre önemli derecede gecikmeye uğramaktadır.

Anahtar Kelimeler: Taşınım, Sorpsiyon, Desorpsiyon, Hekzavalent Krom, Arsenik, Karstik toprak

DEĞİNİLEN BELGELER

1. BISSEN, M., ve FRIMMEL, F. H., 2003. Arsenic-A Review. Part I: Occurrence, toxicity, speciation, mobility. Acta hydrochim. Hydrobiol. 31, 9-18.
2. EARY, L., RAI, D., 1987. Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide. Environmental Science and Technology. 21, 1187-1193.
3. RAI, D., SASS, B. M., MOORE, D. A., 1987. Chromium (III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese oxides. Environmental Science and Technology. 21, 1187-1193

Mobility of Hexavalent Chromium and Arsenic in Calcareous Soils

Nihat Hakan AKYOL, İrfan YOLCUBAL

Kocaeli University, Engineering Faculty Department of Geological Engineering
nakyol81@yahoo.com

ABSTRACT

Hexavalent chromium and arsenic which are a highly toxic and a common groundwater contaminant found in many contaminated sites throughout the world. The toxicity and mobility of these are; in the soil and aquifer environments depend on its oxidation states that can vary based on the environmental conditions and redox processes occurring in the system. Chromium is present in the environment as Cr(III) and Cr(VI) oxidation state. The speciation of Cr(III) is as Cr^{+3} , $Cr(OH)^+_2$, $Cr(OH)^0_3$ ve $Cr(OH)^-_4$ in a reducing and different pH

values. Cr(VI) which has high solubility and mobility rather than Cr(III) is speciated as CrO_4^{2-} , HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ionic form in a high oxidation values. +5 valent arsenate ($\text{H}_x\text{AsO}_4^{3-x}$) compounds are widespread as species and strongly adsorbs to Fe and Al(hydro)oxide surfaces in a high oxidation values. Arsenate compounds are reduced to arsenite which is more mobile and toxic, provides arsenic entering to water and potentially causes more hazardous environmental contamination. So As(V) and Cr(VI) are the model contaminant in this study. Karst aquifers are more vulnerable to contamination than other types of aquifers due to their own hydrogeological characteristics. One of the important contamination pathways for karst aquifers is through karst soils and epikarst. Knowledge of fate and transport of contaminants in these zones is critical for assessing contamination risk of the karst aquifers, because such zones can store contaminants due to their diffusive flow characteristics and water storage capacities. The objective of this study is to understand the fate and transport behavior of Cr(VI) and As(V) in a calcareous soil from a karst system that is vulnerable to groundwater contamination and to determine the sorption capacity of the soil. Several laboratory experiments were conducted for this study. These are batch experiments, saturated column experiments and sequential extraction procedures respectively. Batch equilibrium experiments were conducted to quantify sorption of Cr(VI) and As(V) in the calcareous soil in the absence of physical transport processes. In addition, a number of column experiments were performed at different concentrations under saturated flow conditions to determine sorption and desorption behavior of Cr(VI) and As(V). Sequential extraction procedure were also used to identify the soil fractions responsible for Cr(VI) and As(V) immobilization in the soil.

Batch experiments show that sorption of Cr(VI) is observed to be represented well with a linear isotherm up to a concentration of 200 mg/L, As(V) is observed to be represented well with linear isotherm up to a concentration of 100 mg/L as well. Column experiment results show that the transport of Cr(VI) in calcareous soil shows a little retardation compared to that of the non-reactive tracer (1.04-1.34), but larger retardation compared to non-reactive tracer for As(V) is 13.45 and 29.2. Average soil-water partitioning coefficient (K_d) calculated from column experiments is around 0.095 ± 0.06 within % 95 confidence interval, which is about a factor of 60 and 140 less than K_d values of As(V). Sequential extraction and alkaline digestion procedures show that easily exchangeable ion sites are dominantly responsible for sorption of Cr(VI) in calcareous soils.

All these results clearly indicate that Cr(VI) is relatively mobile and bioavailable in alkaline calcareous soils. But these results are not true for As(V). Consequently, these results increase the spreading of contamination in such contaminated systems with Cr(VI) but As(V) was significantly retarded in terms of transport and contaminating the groundwater resources in calcareous soil.

Keywords: Transport, Sorption, Desorption, Hexavalent Chromium, Arsenic, Karst soil

REFERENCES

4. BISSEN, M., ve FRIMMEL, F. H., 2003. Arsenic-A Review. Part I: Occurrence, toxicity, speciation, mobility. *Acta hydrochim. Hydrobiol.* 31, 9-18.
5. EARY, L., RAI, D., 1987. Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide. *Environmental Science and Technology.* 21, 1187-1193.
6. RAI, D., SASS, B. M., MOORE, D. A., 1987. Chromium (III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese oxides. *Environmental Science and Technology.* 21, 1187-1193